

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-211995

(P2000-211995A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000. 8. 2)

(51) Int.Cl.⁷

C 3 0 B 29/06

識別記号

5 0 2

F I

C 3 0 B 29/06

テマコード (参考)

5 0 2 H 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-63612

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999. 3. 10)

(31) 優先権主張番号 特願平10-343612

(32) 優先日 平成10年11月17日 (1998. 11. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 玉塚 正郎

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 小林 徳弘

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

Fターム (参考) 4G077 AA02 AB01 BA04 CF05 CF10

EC10 EH09 FE13 FG11 GA06

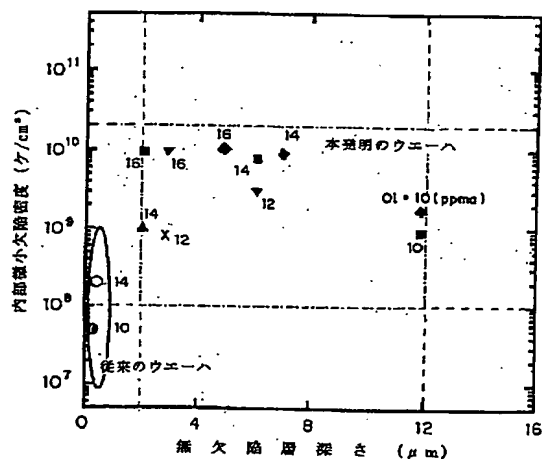
HA12 PB05

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハおよびシリコン単結晶ウエーハの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 CZシリコンウエーハにおいて、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御範囲を拡大する。

【解決手段】 CZ法により窒素をドーピングして育成されたシリコン単結晶棒から得たシリコンウエーハであって、該シリコンウエーハのゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが2～12 μmであり、かつゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ケ/cm²であるシリコンウエーハ。CZ法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を、窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御しつつ育成し、該シリコン単結晶棒をウエーハに加工するシリコンウエーハの製造方法。



- 窒素濃度 3×10^{14} atoms/cm³, 冷却速度 2.3 °C/min
- ◆ 窒素濃度 3×10^{14} atoms/cm³, 冷却速度 3.5 °C/min
- ▲ 窒素濃度 3×10^{13} atoms/cm³, 冷却速度 2.3 °C/min
- ▼ 窒素濃度 3×10^{13} atoms/cm³, 冷却速度 3.5 °C/min
- × 窒素濃度 2×10^{13} atoms/cm³, 冷却速度 3.5 °C/min
- 窒素ドーピングなし, 冷却速度 2.3 °C/min
- 窒素ドーピングなし, 冷却速度 3.5 °C/min

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チョクラスキー法により窒素をドーピングして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハのゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが $2 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、かつゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10} \text{ヶ}/\text{cm}^3$ であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項 2】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1 に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項 3】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1 に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項 4】 前記シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度が $9 \sim 17 \text{ppma}$ であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項 5】 前記シリコン単結晶棒が、結晶成長時の 1150°C から 1080°C までの冷却速度を $1.0 \sim 4.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲に制御されて育成された単結晶棒であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項 6】 シリコン単結晶ウエーハの製造方法において、チョクラスキー法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を、窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御しつつ育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてウエーハに加工することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項 7】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーピングする窒素濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ に制御することを特徴とする請求項 6 に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項 8】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーピングする窒素濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms}/\text{cm}^3$ に制御することを特徴とする請求項 6 に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項 9】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される酸素濃度を $9 \sim 17 \text{ppma}$ に制御することを特徴とする請求項 6 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項 10】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒の結晶成長時の 1150°C から 1080°C までの冷

却速度を $1.0 \sim 4.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲に制御することを特徴とする請求項 6 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、チョクラスキー法（CZ法）によってシリコン単結晶を引上げる際に、窒素をドーピングし、かつ窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御して結晶成長を行うことにより、所望の品質を有するシリコン単結晶ウエーハを製造する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路等のデバイスを作製するためのウエーハとしては、主にチョクラスキー法（CZ法）によって育成されたシリコン単結晶ウエーハが用いられている。このようなシリコン単結晶ウエーハに結晶欠陥が存在すると、半導体デバイス作製時にパターン不良などを引き起こしてしまう。特に、近年の高度に集積化されたデバイスにおけるパターン幅は、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下といった非常に微細なものとなっているため、このようなパターン形成時には、 $0.1 \mu\text{m}$ サイズの結晶欠陥の存在でもパターン不良等の原因になり、デバイスの生産歩留あるいは品質特性を著しく低下させてしまう。従って、シリコン単結晶ウエーハに存在する結晶欠陥は極力サイズを小さくさせなければならない。

【0003】 特に最近になって、CZ法により育成されたシリコン単結晶中には、Grown-in欠陥と呼ばれる、結晶成長中に導入された結晶欠陥が存在することが報告されている。このような結晶欠陥の主な発生原因は、単結晶製造中に凝集する原子空孔のクラスターあるいは石英ルツボから混入する酸素原子の凝集体である酸素析出物であると考えられている。これらの結晶欠陥はデバイスが形成されるウエーハの表層部に存在すると、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥となるので、このような結晶欠陥を低減し、十分な深さを有する無欠陥層（DZ）を表層部に有するウエーハを作製することが望ましい。

【0004】 また、シリコン単結晶ウエーハの表層部に Fe や Cu 等の重金属不純物が存在すると、デバイス作製時にデバイス特性の劣化を生じる。そのため、シリコンウエーハのバルク部にゲッタリングサイトとして、内部微小欠陥を析出させ、重金属不純物を除去するイントリンシックゲッタリング（IG）が重要となる。このイントリンシックゲッタリングを効果的なものとするには、ウエーハのバルク部に充分な密度の内部微小欠陥（BMD）を形成させることが必要となる。なお、ここでいう内部微小欠陥とは、バルク中に存在する酸素析出物および酸素析出に誘起されて発生する転位、積層欠陥等の微小欠陥を指す。

【0005】 以上の点から、シリコン半導体ウエーハの製造にあたっては、ゲッタリング熱処理あるいはデバ

ス工程熱処理後において、デバイスが作製されるウエーハ表面の無欠陥層の深さと、ゲッターリングサイトとなるウエーハ内部の内部微小欠陥の密度が重要な要素となる。

【0006】この無欠陥層深さと内部微小欠陥密度は、CZ法により育成されるシリコン単結晶の酸素濃度、あるいはシリコン単結晶育成中の冷却速度（成長速度）に依存することが知られていた。そのため従来は、シリコンウエーハの無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を制御するのに、主に酸素濃度と冷却速度を制御することが行われていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような酸素濃度と冷却速度を制御する方法によって育成されたシリコン単結晶棒から得られたシリコン単結晶ウエーハは、Grown-in欠陥等の結晶欠陥のサイズが大きいため、その後のゲッターリング熱処理等によっても十分に結晶欠陥を消滅させることができなかった。その結果として、従来のシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さは最大でも0.5 μm程度の浅いものとなっていた。

【0008】また、従来法では、20 ppm a (JEIDA: 日本電子工業振興協会規格) 程度の高酸素濃度のウエーハの場合には、熱処理後の内部微小欠陥密度は最大で 1×10^{10} ケ/cm³ 程度となるが、表面近傍に酸素起因の結晶欠陥が残存するためにデバイスの歩留りを低下させる原因となっていた。また、通常デバイスに使用される酸素濃度が9~17 ppm aのウエーハでは、熱処理後の内部微小欠陥密度は、最大でも 1×10^9 ケ/cm³ 程度に留まり、十分なゲッターリング効果をあげるためには、内部微小欠陥密度が不足していた。そのためウエーハ表面の重金属汚染に起因したデバイス工程歩留りの低下が問題であった。

【0009】本発明はこのような問題点に鑑みて為されたもので、CZ法によって作製されるシリコン単結晶ウエーハにおいて、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御可能範囲を大幅に拡大し、高品質のシリコン単結晶ウエーハを得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、チョクラスキー法により窒素をドーブして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハのゲッターリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが2~12 μmであり、かつゲッターリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ケ/cm³であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

【0011】このようにチョクラスキー法により窒素をドーブして育成されたシリコン単結晶棒から成るシリ

コン単結晶ウエーハは、ゲッターリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが2~12 μmで、かつゲッターリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ケ/cm³と、従来のシリコン単結晶ウエーハに比べて大幅に広い範囲で制御可能となるため、デバイス形成可能な領域が広く、高いゲッターリング能力を有するシリコン単結晶ウエーハとなる。

【0012】なお、ここでゲッターリング熱処理とは、育成されたシリコン単結晶棒をウエーハに加工した後からデバイス工程に入る前までに施される熱処理を総称し、主に不純物酸素の外方拡散による表面近傍の結晶欠陥の消滅を目的とする。デバイス熱処理とは、ゲッターリング熱処理その他の処理をウエーハに施した後に、デバイス製造工程で施される熱処理を総称するものである。

【0013】この場合、本発明の請求項2に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³であることが好ましい。結晶欠陥のサイズを小さくして欠陥の成長を抑制するには、窒素濃度を 1×10^{10} atoms/cm³以上にするのが望ましく、シリコン単結晶の単結晶化の妨げにならないようにするためには、 5×10^{15} atoms/cm³以下とするのが好ましいが、この $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³の範囲の窒素濃度は、結晶欠陥の成長の抑制に最も効果的な窒素濃度であるため、ウエーハの窒素濃度がこの範囲であれば、結晶欠陥のサイズを十分に小さくすることができ、ゲッターリング熱処理後の無欠陥層深さを深くすることができる。

【0014】この場合、本発明の請求項3に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³であればさらに好ましい。窒素濃度を 1×10^{14} atoms/cm³以下とすれば、ゲッターリング熱処理またはデバイス製造熱処理が施された後においては、より確実にOSF核を消滅させることができるので、このようなウエーハ上に形成されたデバイスの特性はさらに信頼性の高いものとなる。また、このようなウエーハ表面にエピタキシャル成長を行なった場合は、このOSF消滅に伴い、形成したエピタキシャル層中に形成される積層欠陥(SF)などの結晶欠陥を著しく抑制することができる利点も有する。一方、窒素濃度が 1×10^{13} atoms/cm³以上であれば、ゲッターリング熱処理またはデバイス製造熱処理後の内部欠陥密度は 1×10^9 ケ/cm³以上が確実に得られるので、より一層のゲッターリング効果が期待できる。

【0015】この場合、本発明の請求項4に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度が9~17 ppm aであることが好ましい。シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度がこの範囲の値であれば、結晶欠陥の成長形成を一層抑制することができ、無欠陥層での酸素析出物の形成を防止することもできる。一方、バルク部で

は、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、上記範囲の下限值である9ppm程度の低酸素濃度であっても十分にIG効果を発揮することができる。

【0016】この場合、本発明の請求項5に記載したように、前記シリコン単結晶棒が、結晶成長時の1150℃から1080℃までの冷却速度を1.0～4.5℃/minの範囲に制御されて育成された単結晶棒であることが好ましい。結晶成長後の1150℃から1080℃までの冷却速度が1.0～4.5℃/minの範囲であれば、結晶欠陥を十分に小さくすることができ、ゲッタリング熱処理後の無欠陥層深さが2～12μmであり、かつ内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³の範囲であるシリコンウエーハを製造することができる。また、この範囲の冷却速度であれば、シリコン単結晶の成長速度を生産性に影響があるほど遅くする必要はない。

【0017】また、本発明の請求項6に記載した発明は、シリコン単結晶ウエーハの製造方法において、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を、窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御しつつ育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてウエーハに加工することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。

【0018】このように、酸素濃度および冷却速度のみならず、窒素ドーブ量をも制御して、シリコン単結晶棒を育成することにより、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御範囲は大幅に拡大し、無欠陥層深さが2～12μmであり、かつ内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³である高品質のシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0019】この場合、本発明の請求項7に記載したように、前記チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³に制御することが好ましく、請求項8に記載したように、窒素濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³に制御すれば、一層好ましい。また請求項9に記載したように、該単結晶棒に含有される酸素濃度を9～17ppmに制御することが好ましく、さらに請求項10に記載したように、該単結晶棒の結晶成長時の1150℃から1080℃までの冷却速度を1.0～4.5℃/minの範囲に制御することが好ましい。

【0020】このように、窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、窒素濃度、酸素濃度、冷却速度を上記の範囲に制御することによって、確実に無欠陥層深さが2～12μmであり、かつ内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³に制御されたシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0021】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、従来の方法で行われていた酸素濃度および冷却速度を制御することに加えて、シリコン単結晶中の窒素

濃度を制御することにより、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を制御し得る範囲を大幅に拡大することができるという知見に基づき、鋭意研究を重ねて完成に至ったものである。

【0022】従来、シリコンウエーハの無欠陥層深さと内部微小欠陥密度は、極めて狭い範囲でしか制御することができなかった。ここで図1は、酸素濃度等各パラメータの値におけるシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度を示した図である。

【0023】図1に示すように、従来の方法のように酸素濃度を変化させ、冷却速度を変更したとしても、酸素濃度が9～17ppmのウエーハでは無欠陥層深さと内部微小欠陥密度は、それぞれ0～0.5μm、 $8 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ ヶ/cm³といった狭い範囲でしか制御できないことが判る。

【0024】この原因は、従来法における結晶欠陥のサイズと酸素析出物のサイズ及びその密度にあった。図2(a)(b)はシリコン単結晶ウエーハ内の結晶欠陥、酸素析出物の様子を模式的に示した図であり、図2

(b)は従来の製法によるウエーハ内の様子を示した図である。図2(b)に示すように従来法によると、結晶欠陥の密度は低く欠陥数は少ないものの、サイズの大きい結晶欠陥が発生してしまう。このサイズの大きい結晶欠陥はその後のゲッタリング熱処理等では十分に除去することができず、無欠陥層深さを薄くさせる原因となっていた。また、ウエーハバルク部での酸素析出物の密度は低く、そのサイズも小さいため、ゲッタリング能力は低いものとなっていた。

【0025】そこで、本発明の発明者らは、チョクラスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に窒素をドーブし、その量を制御することを着想した。図1に本発明のシリコン単結晶ウエーハの各パラメータ値における無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度を併記した。図1より本発明のウエーハは、無欠陥層深さは2～12μmであり、内部微小欠陥密度は $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³という広範囲で制御できることが判る。

【0026】また、図2(a)に本発明のウエーハ内の様子を示した。図2(a)に示すように本発明の方法によると、結晶欠陥の密度は高く欠陥数は多いものの、サイズの小さい結晶欠陥が発生する。このようなサイズの小さい結晶欠陥は、その後のゲッタリング熱処理等で容易に消去することができる。そのため、無欠陥層深さは従来のウエーハに比べて、大幅に深いものとすることができる。加えて、ウエーハのバルク部には、ゲッタリング熱処理で溶解しにくいサイズの大きい酸素析出物が大量に析出するため、従来のウエーハに比べてはるかに高いゲッタリング効果を得ることができる。

【0027】本発明のシリコン単結晶ウエーハがこのような性質を持つのは、適量に制御された窒素をドーブされているからである。すなわち、窒素をシリコン単結晶

中にドーブすると、シリコン中の原子空孔の凝集が抑制され、結晶欠陥のサイズが縮小することが指摘されている(T.Abe and H.Takeno, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 262, 3, 1992)。この効果は原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。したがって、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーブすれば、結晶欠陥のサイズを非常に小さくしたシリコン単結晶およびこれを加工したシリコン単結晶ウェーハを得ることが出来る。

【0028】一方、窒素原子は結晶成長中に酸素析出を助長させる効果があることも知られている。(例えば、F. Shimura and R. S. Hockett, Appl. Phys. Lett. 48, 224, 1986)。従って、窒素を適量にドーブすることにより、ウェーハバルク部の酸素析出物密度を高め、シリコン単結晶ウェーハのゲッタリング能力を著しく向上させることができる。

【0029】窒素をシリコン単結晶中にドーブすると、シリコン中に導入される結晶欠陥が減少する理由は、前述の通り原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。従って、ドーブする窒素の濃度は、十分に不均一核形成を引き起こす、 1×10^{10} atoms/cm³以上にするのが好ましく、またシリコン単結晶中の固溶限界である 5×10^{15} atoms/cm³を越えると、シリコン単結晶の単結晶化そのものが阻害されることがあるので、この濃度を越えないようにすることが望ましい。

【0030】さらに本発明の発明者は、この窒素濃度についてさらに研究・検討を重ねた結果、結晶欠陥の発生を抑制し、無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度の制御に効果的な窒素濃度は、 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³の範囲であることを見出した。ドーブする窒素の濃度が比較的高い、このような濃度範囲であれば、容易に無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を本発明のウェーハの範囲に制御することができるからである。

【0031】さらに加えて本発明の発明者は、この窒素濃度についてさらに研究を続けたところ、上記窒素濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³とすることが最も効果的であることが判明した。本発明の発明者らは、窒素濃度の最適値を発見するため以下の実験を行った。

(実験1) まず、直径8インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を、引上げ速度1.0 mm/min、1.8 mm/min、の2種類で引上げた。その際、窒素濃度が $3 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³となるように原料中に投入する窒化珪素膜付きウェーハの量を調整した。そして、引上げられたシリコン単結晶棒を加工し、シリコン単結晶鏡面ウェーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウェーハの抵抗率はいずれも約 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、酸素濃度は9~17 ppm (JEIDA)の範囲であった。

【0032】次に、これらのウェーハに1100℃、60分のOSF酸化熱処理を行い、表面に発生したOSF領域の幅を測定し、測定結果を図3に示した。尚、図3において、例えば横軸の表記 $1.0 \text{E}+13$ は 1×10^{13} を意味している。図3より、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³以下において、OSFの発生する領域幅が極端に縮小していることがわかる。

【0033】また、OSFを調査したウェーハと同一条件で作製した別ウェーハについて、OSF酸化を行わずに、800℃、4時間の熱処理(窒素雰囲気)と1000℃、16時間の酸化熱処理を行い、後述のOPP法によりウェーハの内部微小欠陥密度を評価した。その結果、窒素濃度が 1×10^{13} atoms/cm³以上では確実に 1×10^9 ケ/cm³以上の内部微小欠陥密度が得られることが判った。

【0034】(実験2) 窒素濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³である以外は、実験1と同一仕様のシリコン単結晶鏡面ウェーハを作製し、ゲッタリング熱処理として水素ガス100%雰囲気中で6℃/minで昇温し、1200℃で60分維持した後、3℃/minで冷却する熱処理を施したものとその熱処理を行わないものとに分類した。次に、それぞれのウェーハの表面に、エピタキシャル成長装置を用いて1090℃で15μmの厚さのシリコンエピタキシャル成長を行なった。そして、エピタキシャル成長後の表面の積層欠陥(SF)密度をSP1(KLAテンコール社製商品名)により行い、その結果を図4に示した。尚、図4においても、例えば横軸の表記 $1.0 \text{E}+13$ は 1×10^{13} を意味している。

【0035】図4より、引き上げ速度、ゲッタリング熱処理の有無に関わらず、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³以下であればエピタキシャル層表面の積層欠陥(SF)密度を大幅に低減できることがわかる。

【0036】以上の実験結果をまとめると、以上の事が判る。窒素がドーブされたウェーハは、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理を施すことにより、ウェーハ表面にもともと存在したOSF(酸化誘起積層欠陥)の核の大部分が消滅するので、OSFが発生してデバイス特性に大きな影響を及ぼすことは少ない。

【0037】しかし、窒素濃度を 1×10^{14} atoms/cm³以下とすれば、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理前の状態であっても、OSF核が極めて少ないので、OSFが発生する領域をウェーハ全面にわたりほぼ完全に消滅させることができる。したがって、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理が施された後においては、より確実にOSF核を消滅させることができるので、このようなウェーハ上に形成されたデバイスの特性はさらに信頼性の高いものとなる。なお、OSFの核は、後述の酸化膜耐圧特性評価(TZDB, TDD B)では不良として検出されない欠陥である。

【0038】また、窒素濃度を 1×10^{14} atoms/cm³以下にした場合、OSF核の消滅に伴い、そのウエーハ表面にエピタキシャル成長を行なった場合において、形成したエピタキシャル層中に形成される積層欠陥(SF)などの結晶欠陥も著しく抑制することができる利点も有する。

【0039】一方、窒素濃度が 1×10^{13} atoms/cm³以上であれば、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理後の内部欠陥密度は 1×10^8 ケ/cm³以上が確実に得られるので、より一層のゲッタリング効果が確実に期待できる。

【0040】また発明者は、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を本発明のウエーハの範囲に制御するためには、酸素濃度を9~17ppmaの範囲にすることが好ましいことを発見した。これは、17ppma以下の酸素濃度にと、ウエーハ加工後、デバイスが形成される無欠陥層に有害な酸素析出物が形成される危険性はなく、逆に9ppma以上にすることによって酸素析出物が不足し、ゲッタリング効果の低下や、結晶強度の低下を招く心配がないからである。そのため、シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度は9~17ppmaの範囲であることが好ましい。

【0041】さらに発明者は、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を本発明のウエーハの範囲に制御するためには、結晶成長時の1150℃から1080℃までの冷却速度を1.0~4.5℃/minに制御することが好ましいことを発見した。これは、結晶欠陥のサイズは原子空孔の凝集温度帯域の通過時間に大きく影響されるからである。冷却速度を1.0℃/min以上に速くすれば結晶欠陥のサイズを縮小することができ、冷却速度が4.5℃/min以下であれば無転位結晶を成長させることができる。そのため、本発明のウエーハの範囲に制御するためには、冷却速度を1.0~4.5℃/minの範囲に制御することが好ましい。尚、4.5℃/min以上の冷却速度であっても無転位結晶が作製可能な製造条件を見い出せばよい。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明において、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号に記載されているような公知の方法によれば良い。

【0043】すなわち、CZ法は、石英ルツボ中に収容された多結晶シリコン原料の融液に種結晶を接触させ、これを回転させながらゆっくりと引き上げて所望直径のシリコン単結晶棒を育成する方法であるが、あらかじめ石英ルツボ内に窒化物を入れておくか、シリコン融液中に窒化物を投入するか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気とすること等によって、引き上げ結晶中に窒素をドーブすることができる。この際、窒化物の量あるいは窒素ガスの濃度あるいは導入時間等を調整することによって、

結晶中のドーブ量を制御することが出来る。こうして前述の $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³あるいは $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³の窒素濃度に制御することも容易に行うことができる。

【0044】また、前述したように本発明では、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を、9~17ppmaの範囲に制御することが好ましい。シリコン単結晶棒を育成する際に、含有される酸素濃度を上記範囲に低下させる方法は、従来から慣用されている方法によれば良い。例えば、ルツボ回転数の減少、導入ガス流量の増加、雰囲気圧力の低下、シリコン融液の温度分布および対流の調整等の手段によって、簡単に上記酸素濃度範囲とすることが出来る。

【0045】また、前述したように本発明では、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、結晶成長中の冷却速度を1.0~4.5℃/minに制御することが好ましい。実際にこのような結晶製造条件を実現するためには、例えば、結晶の引き上げ速度を調整して結晶の成長速度を増減させる方法により行うことが可能である。あるいは、CZ法シリコン単結晶製造装置のチャンバー内において、結晶を任意の冷却速度で冷却することができる装置を設ければ良い。このような冷却装置としては、冷却ガスを吹き付けて結晶を冷却できる装置あるいは、融液面上の一定位置に、結晶を囲うように水冷リングを設ける等の方法を適用することができる。この場合、上記冷却法と結晶の引上速度を調整することによって、上記冷却速度範囲内とすることができ

る。

【0046】こうしてCZ法において、所望濃度の窒素がドーブされ、所望濃度の酸素を含有し、所望の冷却速度で結晶成長がなされたシリコン単結晶棒を得ることができる。これを通常の方法にしたがい、内周刃スライサあるいはワイヤソー等の切断装置でスライスした後、面取り、ラッピング、エッチング、研磨等の工程を経てシリコン単結晶ウエーハに加工する。もちろん、これらの工程は例示列挙したにとどまり、この他にも洗浄等種々の工程があり得るし、工程順の変更、一部省略等目的に応じ適宜工程は変更使用されている。

【0047】そして、こうして得られたシリコン単結晶ウエーハを、その後のゲッタリング熱処理および/またはデバイス製造熱処理において熱処理を施すことにより、無欠陥層深さが2~12μmであって、かつ内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ケ/cm³という本発明のシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。この本発明のシリコン単結晶ウエーハは、デバイス作製領域である無欠陥層が深いためデバイス作製の自由度が高く、高いゲッタリング能力を有するためデバイス歩留りも高いウエーハとなる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例、比較例) CZ法により、直径18インチの石英ルツボに、原料多結晶シリコンをチャージし、直径8インチ、P型、方位<100>、抵抗率 $10\Omega\cdot\text{cm}$ の結晶棒を、窒素ドーブ量、酸素濃度、冷却速度の条件を変えて12本引上げた。

【0049】窒素ドーブ量の制御は、原料中にあらかじめ所定量の窒化珪素膜を有するシリコンウエーハを投入しておくことにより行なった。酸素濃度の制御は、引き上げルツボ回転を制御することにより行なった。冷却速度の制御は、単結晶棒の引上げ速度を変化させ、結晶の成長速度を変化させることにより行なった。

【0050】ここで得られた単結晶棒から、ワイヤソーを用いてウエーハを切り出し、面取り、ラッピング、エッチング、鏡面研磨加工を施して、窒素のドーブ量、酸素濃度及び冷却速度以外の条件はほぼ同一とした12種類の直径8インチのシリコン単結晶鏡面ウエーハを各々複数枚作製した。

【0051】こうして得られたシリコン単結晶ウエーハにゲッタリング熱処理を施した。この場合のゲッタリング熱処理は、シリコン単結晶ウエーハを水素50%とアルゴン50%から成る雰囲気中で、 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温率で 1200°C まで昇温し、 1200°C で60分維持した後、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の降温率で冷却することにより行なった。

【0052】この後、これら12種類のシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さを評価した。この無欠陥層深さの評価は、まず表面研磨を行い、表面からの研磨除去量を変えたウエーハを準備した。そして、SC-1混合液(アンモニア水(NH_4OH)と過酸化水素水(H_2O_2)及び超純水の1:1:20の混合液)にて、ウエーハを温度約 80°C で1時間洗浄することにより微小なCOPを顕在化させ、ウエーハ表面をKLA/Tencor社製SP1パーティクル測定装置にて、そのウエーハ表面に存在する大きさが $0.10\mu\text{m}$ 以上のCOP(Crystal Originated Particle)について、COP数をカウントすることによって測定した。研磨除去は $1\mu\text{m}$ 毎に $12\mu\text{m}$ の深さまで行なった。

【0053】また、無欠陥層深さについては、上記と同様に、表面からの研磨除去量を変えたウエーハについ

て、酸化膜耐圧品質を評価することによっても行なった。酸化膜耐圧品質の評価は、TZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)のCモード収率、詳しくはリンドーブポリシリコン電極(酸化膜厚 25nm 、電極面積 8mm^2)を作製し、判定電流値 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で評価した絶縁破壊電界 $8\text{MV}/\text{cm}$ 以上のものを良品として、ウエーハ面内100ヶの電極を測定した場合の良品率をC-mode良品率とした。

【0054】また、TDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)の γ モード収率でも評価した。これは、リンドーブポリシリコン電極(酸化膜厚 25nm 、電極面積 4mm^2)を作製し、ストレス電流 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ を継続的に流して、電荷量 $25\text{C}/\text{cm}^2$ 以上で絶縁破壊が発生するものを良品として、ウエーハ面内100ヶの電極を測定した場合の良品率を γ -mode良品率とした。そして、TZDB及びTDDB両方の評価において良品率が90%以上の場合を無欠陥層と判定した。

【0055】この後、これら12種類のシリコン単結晶ウエーハに、デバイス熱処理を模した熱処理を施した。この熱処理は、シリコン単結晶ウエーハを窒素雰囲気中で、 800°C の熱処理を4時間施してから、 1000°C の酸化熱処理を16時間施すことにより行なった。

【0056】そして、これら12種類のシリコン単結晶ウエーハの内部微小欠陥密度を評価した。この内部微小欠陥密度の測定はOPP(Optical Precipitate Profiler)法で行なった。このOPP法は、ノルマルスキータイプ微分干渉顕微鏡を応用したもので、まず光源からでたレーザ光を偏光プリズムで2本の直交する 90° 位相が異なる直線偏光のビームに分離して、ウエーハ鏡面側から入射させる。この時1つのビームが欠陥を横切ると位相シフトが生じ、もう1つのビームとの位相差が生じる。この位相差をウエーハ裏面透過後に、偏光アナライザーにより検出することにより欠陥を検出する。

【0057】こうして得られた測定結果を表1に示した。ここで無欠陥層深さの評価については、COP数による評価はウエーハ面内のCOP数が100より少ない深さまでが無欠陥層であると評価し、また酸化膜耐圧による評価は良品率が90%以上の深さまでが無欠陥層であるとして評価した。

【0058】

【表1】

窒素濃度 (atoms/cm ³)	冷却速度 (°C/min)	酸素濃度 (ppma)	無欠陥層深さ (μm)		内部微小欠陥密度 (ケ/cm ³)
			COP数による評価	酸化膜耐圧特性による評価	
3×10 ¹⁴	2.3	10	12	12	1×10 ⁹
		14	6	6	8×10 ⁹
		16	2	3	9×10 ⁹
	3.6	10	12	12	2×10 ⁹
		14	12	7	9×10 ⁹
		16	12	6	1×10 ¹⁰
3×10 ¹³	2.3	14	2	3	1×10 ⁹
	3.5	12	9	6	3×10 ⁹
		16	6	3	9×10 ⁹
2×10 ¹⁴	3.5	12	7	3	7×10 ⁹
無し	2.3	14	0.3	0.5	2×10 ⁸
	3.5	10	0.1	0.5	5×10 ⁷

【0059】表1より、本発明に係る窒素濃度を制御されて育成された単結晶から作製されたウエーハは、従来の酸素濃度及び冷却速度のみを制御されたウエーハに比べて、無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度は著しく向上していることが判る。また、無欠陥層深さをCOP数による評価及び酸化膜耐圧による評価の内、低い値を示しているものを無欠陥層深さとして、図1にプロットした。図1より、実施例の本発明に係るウエーハは、比較例の従来のウエーハに比べて、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御可能範囲がはるかに拡大していることが判る。

【0060】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0061】例えば、本発明においてチョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するに際しては、融液に磁場が印加されているか否かは問われないものであり、本発明のチョクラルスキー法にはいわゆる磁場を印加するMCZ法も含まれる。

【0062】また、シリコン単結晶ウエーハに施されたゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理においても、上記実施形態はあくまでも例示であり、製造されるデバイスの仕様等によって、適宜変更が可能なものである。

【0063】

【発明の効果】本発明では、チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、CZ結晶中の窒素濃度、酸素濃度及び結晶成長中の冷却速度を制御することにより、ゲッタリング熱処理後の無欠陥層深さを2～12μmの範囲にすることができ、ゲッタリング熱処理後あるいはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度を1×10⁸～2×10¹⁰ケ/cm³と広い範囲で制御し得るものである。そのため本発明のシリコン単結晶ウエーハはデバイス作製領域が広く、高いゲッタリング能力を持つものになり、産業上の利用価値はすこぶる高い。

【図面の簡単な説明】

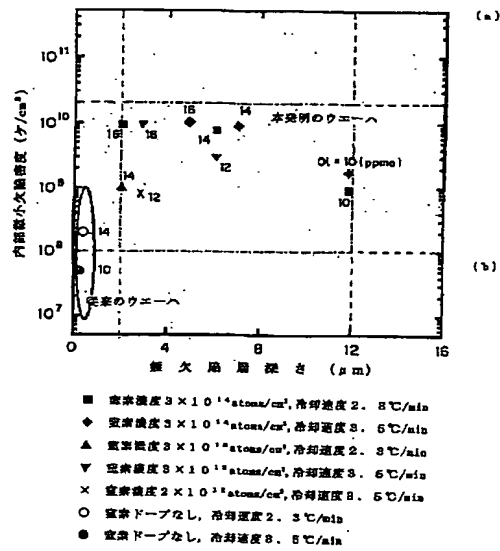
【図1】種々のパラメータ値におけるシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度を示した図である。

【図2】シリコン単結晶ウエーハ内の結晶欠陥、酸素析出物の様子を模式的に示した図であって、(a)は本発明に係るウエーハ内の様子を示した図であり、(b)は従来の製法によるウエーハのウエーハ内の様子を示した図である。

【図3】シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度とウエーハ表面のOSF領域の幅との関係を示した図である。

【図4】シリコン単結晶ウエーハの表面にエピタキシャル成長を行なった場合における、ウエーハの窒素濃度とウエーハ表面のSF密度との関係を示した図である。

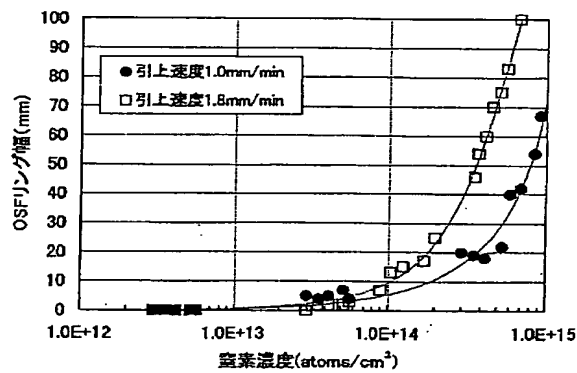
【図1】



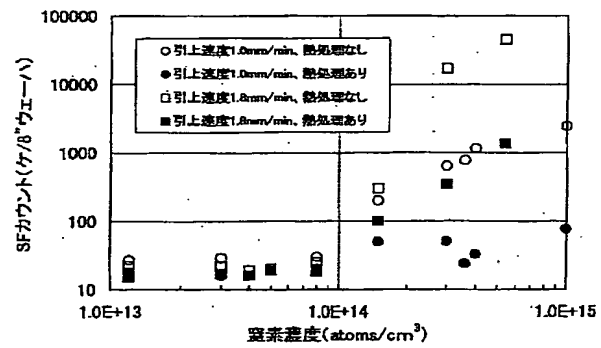
【図2】



【図3】



【図4】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211995

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

(21)Application number : 11-063612

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1999

(72)Inventor : TAMAZUKA MASARO
KOBAYASHI NORIHIRO

(30)Priority

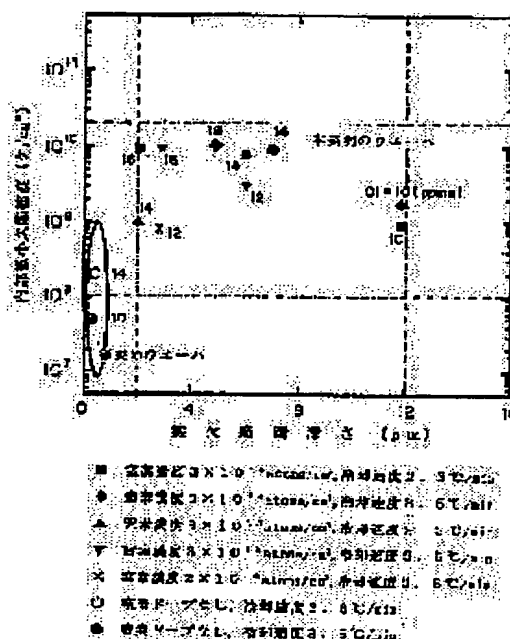
Priority number : 10343612 Priority date : 17.11.1998 Priority country : JP

(54) SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enlarge the control region of defect-free layer depth and fine defect density of the inside in a CZ silicon wafer.

SOLUTION: This silicon wafer is a silicon wafer which is obtained from a silicon single crystal rod grown by doping with nitrogen by CZ method, has 2-12 μm defect-free layer depth after gettering heat treatment and after device production and heat treatment of silicon wafer and 1×10^8 to 2×10^{10} defects/cm³ internal fine defect density after gettering heat treatment and after device production and heat treatment. This method for producing a silicon wafer comprises growing a silicon single crystal rod doped with nitrogen by CZ method while controlling a nitrogen concentration, an oxygen concentration and a cooling rate and processing the silicon single crystal rod into a wafer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The silicon single crystal wafer characterized by being the silicon single crystal wafer which sliced and obtained the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method and was raised, and for the defect-free layer depth after gettering heat treatment of this silicon single crystal wafer or device manufacture heat treatment being 2-12 micrometers, and 1×10^8 to 2×10^{10} internal minute defect density /after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment being [cm] 3.

[Claim 2] The silicon single crystal wafer indicated to claim 1 characterized by the nitrogen concentration of said silicon single crystal wafer being 1×10^{12} - 1×10^{15} atoms/cm³.

[Claim 3] The silicon single crystal wafer indicated to claim 1 characterized by the nitrogen concentration of said silicon single crystal wafer being 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³.

[Claim 4] The silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 1 characterized by the oxygen density of said silicon single crystal wafer being 9 - 17ppma thru/or claim 3.

[Claim 5] The silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 1 characterized by said silicon single crystal rod being a single crystal rod controlled and raised in the range of 1.0-4.5 degrees C / min in the cooling rate from 1150 degrees C to 1080 degrees C at the time of crystal growth thru/or claim 4.

[Claim 6] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method in the manufacture approach of a silicon single crystal wafer, controlling nitrogen concentration, an oxygen density, and a cooling rate, slicing this silicon single crystal rod, and processing it into a wafer.

[Claim 7] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated to claim 6 characterized by controlling the nitrogen concentration doped on this single crystal rod to 1×10^{12} - 1×10^{15} atoms/cm³ in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised.

[Claim 8] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated to claim 6 characterized by controlling the nitrogen concentration doped on this single crystal rod to 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³ in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised.

[Claim 9] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 6 characterized by controlling the oxygen density contained on this single crystal rod to 9 - 17ppma in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised thru/or claim 8.

[Claim 10] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 6 characterized by controlling the cooling rate from 1150 degrees C to 1080 degrees C at the time of the crystal growth of this single crystal rod in the range of 1.0-4.5 degrees C / min in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised thru/or claim 9.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In case this invention pulls up a silicon single crystal with the Czochralski method (CZ process), it relates to the technique of manufacturing the silicon single crystal wafer which has desired quality, by doping nitrogen, and controlling nitrogen concentration, an oxygen density, and a cooling rate, and performing crystal growth.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a wafer for producing devices, such as a semiconductor integrated circuit, the silicon single crystal wafer mainly raised by the Czochralski method (CZ process) is used. If a crystal defect exists in such a silicon single crystal wafer, a poor pattern will be caused at the time of semiconductor device production. Since especially the pattern width of face in the device integrated by altitude in recent years is a very detailed thing of 0.3 micrometers or less, at the time of such pattern formation, also in existence of the crystal defect of 0.1-micrometer size, it will cause a poor pattern and will reduce the production yield or quality characteristic of a device remarkably. Therefore, the crystal defect which exists in a silicon single crystal wafer must make size small as much as possible.

[0003] Into the silicon single crystal raised by the CZ process, it is recently reported especially that the crystal defect which is called a Grown-in defect and which was introduced into crystal growth exists. It is thought that the main causes of generating of such a crystal defect are oxygen sludges which are the floc of the oxygen atom mixed from the cluster or quartz crucible of an atomic hole condensed during single crystal manufacture. If these crystal defects exist in the surface section of the wafer with which a device is formed, since they will turn into an injurious defect which degrades a device property, it is desirable to produce the wafer which has the defect-free layer (DZ) which reduces such a crystal defect and has sufficient depth in the surface section.

[0004] Moreover, if heavy-metal impurities, such as Fe and Cu, exist in the surface section of a silicon single crystal wafer, degradation of a device property will be produced at the time of device production. Therefore, as a gettering site, an internal minute defect is deposited in the bulk section of a silicon wafer, and the in thorin chic gettering (IG) which removes a heavy-metal impurity becomes important at it. In order to make this in thorin chic gettering effective, it is needed to make the internal minute defect (BMD) of sufficient consistency for the bulk section of a wafer form. In addition, an internal minute defect here points out minute defects which induction is carried out to the oxygen sludge and precipitation of oxygen which exist in bulk, and are generated, such as a rearrangement and a stacking fault.

[0005] In manufacture of a silicon semiconductor wafer, the depth of the defect-free layer on the front face of a wafer where a device is produced after gettering heat treatment or device process heat treatment, and the consistency of the internal minute defect inside the wafer used as a gettering site serve as an important element from the above point.

[0006] It was known that this defect-free layer depth and internal minute defect density will be dependent on the oxygen density of the silicon single crystal raised by the CZ process or the cooling rate under silicon single crystal training (growth rate). Therefore, although the defect-free layer depth and internal minute defect density of a silicon wafer are controlled conventionally, mainly controlling an oxygen density and a cooling rate was performed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the silicon single crystal wafer obtained from the silicon single crystal rod raised by the approach of controlling such an oxygen density and a cooling rate had the large size of crystal defects, such as a Grown-in defect, a crystal defect was not fully able to be

extinguished by subsequent gettering heat treatment etc. As the result, the defect-free layer depth of the conventional silicon single crystal wafer had become an about 0.5-micrometer shallow thing at the maximum.

[0008] Moreover, in the conventional method, in the case of the wafer of the hyperoxia concentration of 20ppma (JEIDA: Japan Electronic Industry Development Association specification) extent, although the internal minute defect density after heat treatment became about $[1 \times 10^{10} // \text{cm}]$ three at the maximum, since the crystal defect of an oxygen reason near the front face remained, it had become the cause of reducing the yield of a device. Moreover, with the wafer of 9 - 17ppma, in order for the internal minute defect density after heat treatment to stop about $[1 \times 10^9 // \text{cm}]$ at three at the maximum and to obtain sufficient gettering effectiveness, internal minute defect density is insufficient of the oxygen densities usually used for a device. Therefore, the fall of the device process yield resulting from the heavy metal pollution on the front face of a wafer was a problem.

[0009] In view of such a trouble, it succeeded in this invention, it expands sharply the controllable range of the defect-free layer depth and internal minute defect density in the silicon single crystal wafer produced by the CZ process, and aims at obtaining the silicon single crystal wafer of high quality.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, invention indicated to claim 1 of this invention It is the silicon single crystal wafer which sliced and obtained the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method and was raised. The defect-free layer depth after gettering heat treatment of this silicon single crystal wafer or device manufacture heat treatment is 2-12 micrometers. And it is the silicon single crystal wafer characterized by 1×10^8 to 2×10^{10} internal minute defect density /after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment being $[\text{cm}] 3$.

[0011] Thus, the silicon single crystal wafer which consists of the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method and was raised The defect-free layer depth after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment by 2-12 micrometers And since the internal minute defect density after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment becomes controllable in the sharply large range $[1 \times 10^8 \text{ to } 2 \times 10^{10} \text{ pieces} // 3 \text{ and the conventional silicon single crystal wafer}] \text{ cm}$, The field in which device formation is possible is large, and serves as a silicon single crystal wafer which has high gettering capacity.

[0012] In addition, heat treatment performed even before going into a device process after processing the raised silicon single crystal rod into a wafer is named generically, and it mainly aims at disappearance of the crystal defect near $[\text{by the out-diffusion of impurity oxygen}]$ the front face for gettering heat treatment here. Device heat treatment names generically heat treatment performed by the device production process, after processing gettering heat treatment and others to a wafer.

[0013] In this case, as indicated to claim 2 of this invention, it is desirable that the nitrogen concentration of said silicon single crystal wafer is $1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$. In order to make size of a crystal defect small and to control growth of a defect In order it is desirable to make nitrogen concentration into three or more $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}$ and to make it not become the hindrance of single-crystal-izing of a silicon single crystal Although it is desirable to consider as three or less $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}$, the nitrogen concentration of the range of this $1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ Since it is the nitrogen concentration most effective for control of growth of a crystal defect, if the nitrogen concentration of a wafer is this range, size of a crystal defect can be made small enough and the defect-free layer depth after gettering heat treatment can be made deep.

[0014] In this case, it is still more desirable, if the nitrogen concentration of said silicon single crystal wafer is $1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ as indicated to claim 3 of this invention. Since an OSF nucleus can be more certainly extinguished after nitrogen concentration is given to three or less $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}$ then gettering heat treatment, or device manufacture heat treatment, the property of the device formed on such a wafer becomes what has still higher dependability. Moreover, when epitaxial growth is performed on such a wafer front face, it also has the advantage which can control remarkably crystal defects, such as a stacking fault (SF) formed into the formed epitaxial layer, with this OSF disappearance. On the other hand, if nitrogen concentration is three or more $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}$, since three or more $[1 \times 10^9 // \text{cm}]$ are obtained certainly, the internal defect density after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment can expect much more gettering effectiveness.

[0015] In this case, as indicated to claim 4 of this invention, it is desirable that the oxygen density of said silicon single crystal wafer is 9 - 17ppma. If the oxygen density of a silicon single crystal wafer is the value

of this range, growth formation of a crystal defect can be controlled further and formation of the oxygen sludge in a defect-free layer can also be prevented. On the other hand, in the bulk section, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen, even if it is the hypoxia concentration of 9ppma extent which is the lower limit of the above-mentioned range, the IG effectiveness can fully be demonstrated.

[0016] In this case, as indicated to claim 5 of this invention, it is desirable that said silicon single crystal rod is a single crystal rod controlled and raised in the range of 1.0-4.5 degrees C / min in the cooling rate from 1150 degrees C to 1080 degrees C at the time of crystal growth. If the cooling rate from 1150 degrees C to 1080 degrees C after crystal growth is the range of 1.0-4.5 degrees C / min, a crystal defect can be made small enough and the silicon wafer the defect-free layer depth after gettering heat treatment is 2-12 micrometers, and the range of whose 1×10^8 to 2×10^{10} internal minute defect density /is [cm] 3 can be manufactured. Moreover, if it is the cooling rate of this range, it is not necessary to make the growth rate of a silicon single crystal so late that it have influence on productivity.

[0017] Moreover, invention indicated to claim 6 of this invention is the manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method, controlling nitrogen concentration, an oxygen density, and a cooling rate, slicing this silicon single crystal rod, and processing it into a wafer in the manufacture approach of a silicon single crystal wafer.

[0018] Thus, by controlling an oxygen density and not only a cooling rate but the amount of nitrogen dopes, and raising a silicon single crystal rod, the control range of the defect-free layer depth and internal minute defect density can be expanded sharply, and can manufacture the silicon single crystal wafer of the high quality whose defect-free layer depth is 2-12 micrometers and whose 1×10^8 to 2×10^{10} internal minute defect density /is [cm] 3.

[0019] In this case, as indicated to claim 7 of this invention, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised, it is desirable to control the nitrogen concentration doped on this single crystal rod to 1×10^{12} - 1×10^{15} atoms/cm³, and if nitrogen concentration is controlled to 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³ as indicated to claim 8, it is much more desirable. Moreover, as indicated to claim 9, as further indicated to claim 10, it is desirable [it is desirable to control the oxygen density contained on this single crystal rod to 9 - 17ppma, and] to control the cooling rate from 1150 degrees C to 1080 degrees C at the time of the crystal growth of this single crystal rod in the range of 1.0-4.5 degrees C / min.

[0020] Thus, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen is raised, the silicon single crystal wafer by which the defect-free layer depth is 2-12 micrometers certainly, and 1×10^8 to 2×10^{10} internal minute defect density /was controlled by 3 cm can be manufactured by controlling nitrogen concentration, an oxygen density, and a cooling rate in the above-mentioned range.

[0021] Hereafter, this invention is further explained to a detail. In addition to controlling the oxygen density and cooling rate which were performed by the conventional approach, this invention results research in completion in piles wholeheartedly by controlling the nitrogen concentration in a silicon single crystal based on the knowledge that the range which can control the defect-free layer depth and internal minute defect density is sharply expandable.

[0022] Conventionally, the defect-free layer depth and internal minute defect density of a silicon wafer were controllable only in the very narrow range. Drawing 1 is drawing having shown the defect-free layer depth and internal minute defect density of a silicon single crystal wafer in the value of each parameters, such as an oxygen density, here.

[0023] As shown in drawing 1, even if it changes an oxygen density like the conventional approach and changes a cooling rate, it turns out that an oxygen density can control the defect-free layer depth and 0-0.5 micrometers of internal minute defect density by the wafer of 9 - 17ppma cm only in the narrow range 8×10^6 to 1×10^9 pieces /3, respectively.

[0024] This cause suited the size of the crystal defect in a conventional method, the size of an oxygen sludge, and its consistency. Drawing 2 (a) and (b) are drawings having shown typically the crystal defect in a silicon single crystal wafer, and the appearance of an oxygen sludge, and drawing 2 (b) is drawing having shown the situation in the wafer by the conventional process. Although according to the conventional method the consistency of a crystal defect is low and there are few defects as shown in drawing 2 (b), a crystal defect with large size will occur. In subsequent gettering heat treatment, the crystal defect with this large size could not fully be removed, but had become the cause of making the defect-free layer depth thin. Moreover, the consistency of the oxygen sludge in the wafer bulk section was low, and since the size was also small, gettering capacity became low.

[0025] Then, when the artificers of this invention raised a silicon single crystal with the Czochralski method, they doped nitrogen, and they hit on an idea of controlling the amount. The defect-free layer depth and internal minute defect density in each parameter value of a silicon single crystal wafer of this invention were written together to drawing 1. The defect-free layer depth of the wafer of this invention is 2-12 micrometers, in internal minute defect density, 1×10^8 to 2×10^{10} pieces/cm, it is wide range and drawing 1 shows [3] that is controllable.

[0026] Moreover, the situation in the wafer of this invention was shown in drawing 2 (a). Although according to the approach of this invention the consistency of a crystal defect is high and there are many defects as shown in drawing 2 (a), a crystal defect with small size occurs. The crystal defect with such small size is easily eliminable by subsequent gettering heat treatment etc. Therefore, the defect-free layer depth can be made sharply deep compared with the conventional wafer. In addition, in the bulk section of a wafer, since the oxygen sludge with large size which is hard to dissolve by gettering heat treatment deposits in large quantities, the far high gettering effectiveness can be acquired compared with the conventional wafer.

[0027] The silicon single crystal wafer of this invention has such a property because the nitrogen controlled by optimum dose is doped. That is, if nitrogen is doped in a silicon single crystal, condensation of the atomic hole in silicon is controlled and it is pointed out that the size of a crystal defect contracts (T. 3 Abe and H. Takeno, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.262, 1992). It is thought that this effectiveness is for the condensation process of an atomic hole to shift to ununiformity nucleation from homogeneity nucleation. Therefore, if nitrogen is doped in case a silicon single crystal is raised by the CZ process, the silicon single crystal wafer into which the silicon single crystal and this which made size of a crystal defect very small were processed can be obtained.

[0028] On the other hand, it is also known that a nitrogen atom has the effectiveness of making precipitation of oxygen promoting, in crystal growth. (224 For example, F.Shimura and R.S.Hockett, Appl.Phys.Lett.48, 1986). Therefore, by doping nitrogen in optimum dose, the oxygen sludge consistency of the wafer bulk section can be raised, and the gettering capacity of a silicon single crystal wafer can be raised remarkably.

[0029] If nitrogen is doped in a silicon single crystal, it will be thought that the reason the crystal defect introduced into silicon decreases is for the condensation process of an atomic hole to shift to ununiformity nucleation from homogeneity nucleation as above-mentioned. Therefore, since the single-crystal-izing of a silicon single crystal itself may be checked when it is desirable to make it three or more 1×10^{10} atoms/cm which fully causes ununiformity nucleation and it exceeds 5×10^{15} atoms/cm³ which is a solid-solution limit community in a silicon single crystal, as for the concentration of the nitrogen to dope, it is desirable to make it not exceed this concentration.

[0030] Furthermore, as a result of the artificer of this invention repeating research and examination further about this nitrogen concentration, generating of a crystal defect was controlled and the defect-free layer depth and nitrogen concentration effective for control of internal minute defect density found out that it was the range of 1×10^{12} - 1×10^{15} atoms/cm³. It is because the defect-free layer depth and internal minute defect density are easily controllable in the range of the wafer of this invention if it is such a density range with the comparatively high concentration of the nitrogen to dope.

[0031] Furthermore, in addition, it became clear that it is most effective to make the above-mentioned nitrogen concentration into 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³ when the artificer of this invention continues research further about this nitrogen concentration. The artificers of this invention conducted the following experiments in order to discover the optimum value of nitrogen concentration.

(Experiment 1) The diameter of 8 inches, P type (boron dope), and the single crystal rod of bearing <100> were first pulled up by two kinds of pull-up rate 1.0 mm/min and 1.8 mm/min**. The amount of the wafer with a silicon nitride film thrown in in a raw material so that nitrogen concentration may serve as 3×10^{12} - 1×10^{15} atoms/cm³ was adjusted at that time. And the silicon single crystal rod which was able to be pulled up was processed, and the silicon single crystal mirror plane wafer was produced. All, the resistivity of the produced silicon single crystal mirror plane wafer was about 10 ohm-cm, and the oxygen density was the range of 9 - 17ppma (JEIDA).

[0032] Next, 1100 degrees C and OSF oxidation heat treatment for 60 minutes were performed to these wafers, the width of face of the OSF field generated on the front face was measured, and the measurement result was shown in drawing 3. In addition, in drawing 3, notation 1.0E+13 of an axis of abscissa mean 1×10^{13} . Drawing 3 shows that the field width of face which OSF generates [nitrogen concentration] in three or less 1×10^{14} atoms/cm is contracting extremely.

[0033] moreover, the ** which does not perform OSF oxidation about another wafer produced on the same conditions as the wafer which investigated OSF -- 800 degrees C, heat treatment (nitrogen-gas-atmosphere

mind) of 4 hours, 1000 degrees C, and oxidation heat treatment of 16 hours -- carrying out -- the below-mentioned OPP -- law estimated the internal minute defect density of a wafer. Consequently, it turned out that the internal minute defect density of three or more [1×10^9 //cm] is certainly obtained for nitrogen concentration by three or more 1×10^{13} atoms/cm.

[0034] (Experiment 2) Except that nitrogen concentration was 1×10^{13} - 1×10^{15} atoms/cm³, the silicon single crystal mirror plane wafer of the same specification as experiment 1 was produced, and the temperature up was carried out by 6 degrees C / min in 100% ambient atmosphere of hydrogen gas as gettering heat treatment, and it classified into what performed heat treatment cooled by 3 degrees C / min, and the thing which does not perform the heat treatment, after maintaining at 1200 degrees C for 60 minutes. Next, the epitaxial growth system was used for the front face of each wafer, and silicon epitaxial growth with a thickness of 15 micrometers was performed at 1090 degrees C. And SP1 (trade name by the KLA ten call company) performed the stacking-fault (SF) consistency of the front face after epitaxial growth, and the result was shown in drawing 4 . In addition, also in drawing 4 , notation 1.0×10^{13} of an axis of abscissa mean 1×10^{13} , for example.

[0035] Drawing 4 shows that it is not concerned with the existence of a raising rate and gettering heat treatment, but the stacking-fault (SF) consistency on the front face of an epitaxial layer can be sharply reduced if nitrogen concentration is three or less 1×10^{14} atoms/cm.

[0036] The above thing is known when the above experimental result is summarized. Since most nuclei of OSF (oxidization induction stacking fault) which existed in the wafer front face from the first by performing gettering heat treatment or device manufacture heat treatment disappear, OSF occurring and having big effect on a device property has few wafers with which nitrogen was doped.

[0037] However, the field where OSF generates nitrogen concentration since there are very few OSF nuclei even if it is in the condition before three or less 1×10^{14} atoms/cm then gettering heat treatment, or device manufacture heat treatment can be extinguished nearly completely over the whole wafer surface. Therefore, since an OSF nucleus can be more certainly extinguished after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment is performed, the property of the device formed on such a wafer becomes what has still higher dependability. In addition, the nucleus of OSF is a defect which is not detected as a defect in the below-mentioned oxide-film proof-pressure characterization (TZDB, TDDB).

[0038] Moreover, when nitrogen concentration is made into three or less 1×10^{14} atoms/cm, it has crystal defects, such as a stacking fault (SF) formed into the epitaxial layer formed when epitaxial growth was performed on the wafer front face, and the advantage which can be controlled remarkably with disappearance of an OSF nucleus.

[0039] On the other hand, if nitrogen concentration is three or more 1×10^{13} atoms/cm, since three or more [1×10^9 //cm] are obtained certainly, much more gettering effectiveness can certainly expect the internal defect density after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment.

[0040] Moreover, the artificer discovered that it was desirable to make an oxygen density into the range of 9 - 17ppma, in order to control the defect-free layer depth and internal minute defect density in the range of the wafer of this invention. It is because there is no danger that an oxygen sludge harmful to the defect-free layer in which a device is formed will be formed, after wafer processing and there is no fear of an oxygen sludge running short and causing the fall of the gettering effectiveness and the fall of crystal reinforcement by making it 9 or more ppmas conversely, when this is made into the oxygen density of 17 or less ppmas. Therefore, as for the oxygen density of a silicon single crystal wafer, it is desirable that it is the range of 9 - 17ppma.

[0041] Furthermore, the artificer discovered that it was desirable to control the cooling rate from 1150 degrees C to 1080 degrees C at the time of crystal growth to 1.0-4.5 degrees C / min, in order to control the defect-free layer depth and internal minute defect density in the range of the wafer of this invention. This is because the size of a crystal defect is greatly influenced by the pass time of the condensation temperature zone region of an atomic hole. If a cooling rate is made quicker than [1.0 degrees C /] min, the size of a crystal defect is reducible, and if cooling rates are below 4.5 degrees C / min, a dislocation free crystal can be grown up. Therefore, in order to control in the range of the wafer of this invention, it is desirable to control a cooling rate in the range of 1.0-4.5 degrees C / min. In addition, what is necessary is just to be able to find out the manufacture conditions which can produce a dislocation free crystal, even if it is a cooling rate 4.5 degrees C / more than min.

[0042]

[Embodiment of the Invention] What is necessary is to just be based on a well-known approach which is indicated by JP,60-251190,A in this invention, in order to raise the silicon single crystal rod which doped

nitrogen by the CZ process.

[0043] That is, although a CZ process is an approach of pulling up slowly and raising the silicon single crystal rod of a request diameter, contacting seed crystal to the melt of the polycrystalline silicon raw material held into the quartz crucible, and rotating this, it can dope nitrogen during a raising crystal by putting in the nitride in the quartz crucible beforehand, throwing in a nitride in silicon melt, or making a controlled atmosphere into the ambient atmosphere containing nitrogen etc. Under the present circumstances, the amount of dopes under crystal is controllable by adjusting concentration or installation time of the amount of a nitride, or nitrogen gas etc. In this way, it can also perform easily controlling to the nitrogen concentration of above-mentioned 1×10^{12} - above-mentioned 1×10^{15} atoms/cm³, or 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³.

[0044] Moreover, as mentioned above, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen by the CZ process is raised in this invention, it is desirable to control the oxygen density contained on a single crystal rod in the range of 9 - 17ppma. In case a silicon single crystal rod is raised, the method of reducing the oxygen density to contain in the above-mentioned range should just be based on the approach commonly used from the former. For example, it can consider as the above-mentioned oxygen density range easily with means, such as temperature distribution of reduction of a crucible rotational frequency, the increment in an introductory quantity of gas flow, the fall of the ambient pressure force, and silicon melt, and adjustment of the convection current.

[0045] Moreover, as mentioned above, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen by the CZ process is raised in this invention, it is desirable to control the cooling rate in crystal growth to 1.0-4.5 degrees C / min. In order to realize such [actually] crystal manufacture conditions, it is possible to carry out by the approach of adjusting the pull-up rate of a crystal and making a crystal growth rate fluctuating. Or what is necessary is just to form the equipment which can cool a crystal with the cooling rate of arbitration in the chamber of a CZ process silicon single crystal manufacturing installation. Approaches, such as preparing a water-cooled ring in the equipment which sprays coolant gas and can cool a crystal as such a cooling system, or the fixed location on a melt side so that a crystal may be enclosed, are applicable. In this case, it can consider as above-mentioned cooling rate within the limits by adjusting the raising rate of the above-mentioned cooling method and a crystal.

[0046] In this way, in a CZ process, the nitrogen of request concentration is doped, the oxygen of request concentration is contained, and the silicon single crystal rod with which crystal growth was made with the desired cooling rate can be obtained. After slicing this according to the usual approach with cutting equipments, such as an inner circumference cutting-edge slicer or a wire saw, it is processed into a silicon single crystal wafer through processes, such as beveling, wrapping, etching, and polish. of course -- ** these processes remain for having carried out instantiation listing, in addition may have various processes, such as washing, -- modification of the order of a process part -- according to the purposes, such as an abbreviation, modification use of the process is carried out suitably.

[0047] And by heat-treating the silicon single crystal wafer obtained in this way in subsequent gettering heat treatment and/or subsequent device manufacture heat treatment, the defect-free layer depth is 2-12 micrometers, and internal minute defect density can obtain the silicon single crystal wafer of this invention 1×10^8 to 2×10^{10} pieces / 3, cm. Since the silicon single crystal wafer of this this invention has the deep defect-free layer which is a device production field, the degree of freedom of device production is high, and since it has high gettering capacity, the device yield also serves as a high wafer.

[0048]

[Example] Although the example and the example of a comparison of this invention are given and being explained concretely hereafter, this invention is not limited to these.

(An example, example of a comparison) By the CZ process, to the quartz crucible with a diameter of 18 inches, raw material polycrystalline silicon was charged, the conditions of the amount of nitrogen dopes, an oxygen density, and a cooling rate were changed, and the diameter of 8 inches, P type, bearing <100>, and 12 crystal rods of resistivity 10 ohm-cm were pulled up.

[0049] Control of the amount of nitrogen dopes was performed by throwing in the silicon wafer which has the silicon nitride film of the specified quantity beforehand in the raw material. Control of an oxygen density was performed by controlling crucible rotation during raising. Control of a cooling rate was performed by changing the pull-up rate of a single crystal rod, and changing a crystal growth rate.

[0050] From the single crystal rod obtained here, the wafer was cut down using the wire saw, beveling, wrapping, etching, and mirror-polishing processing were performed, and conditions other than the amount of dopes of nitrogen, an oxygen density, and a cooling rate produced respectively two or more silicon single

crystal mirror plane wafers of 12 kinds of 8 inches diameters made almost the same.

[0051] In this way, gettering heat treatment was performed to the obtained silicon single crystal wafer. Gettering heat treatment in this case was performed by cooling at the rate of a temperature fall of 3 degrees C / min, after carrying out the temperature up of the silicon single crystal wafer to 50% of hydrogen to 1200 degrees C at the rate of a temperature up of 6 degrees C / min under the ambient atmosphere which consists of argon 50% and maintaining it at 1200 degrees C for 60 minutes.

[0052] Then, the defect-free layer depth of these 12 kinds of silicon single crystal wafers was evaluated. Evaluation of this defect-free layer depth performed surface polish first, and the wafer into which the amount of polish removal from a front face was changed was prepared. And by washing a wafer at the temperature of about 80 degrees C for 1 hour in SC-1 mixed liquor (1:1:20 mixed liquor of aqueous ammonia (NH₄OH), hydrogen peroxide solution (H₂O₂), and ultrapure water), minute COP was actualized and the magnitude which exists a wafer front face in the wafer front face with SP1 particle measuring device made from KLA/Tencor measured by counting the number of COP about COP (Crystal Originated Particle) 0.10 micrometers or more. Polish removal was performed by 12-micrometer Fukashi for every micrometer.

[0053] Moreover, it carried out also by evaluating oxide-film proof-pressure quality like [depth / defect-free layer] the above about the wafer into which the amount of polish removal from a front face was changed. Evaluation of oxide-film proof-pressure quality made the rate of an excellent article at the time of measuring 100 electrodes in a wafer side the rate of a C-mode excellent article by using as an excellent article the C mode yield of TZDB (Time Zero Dielectric Breakdown), and the thing of 8 or more MV/cm of dielectric-breakdown electric fields which produced the phosphorus dope polysilicon contest electrode (25nm of oxide-film thickness, electrode surface product 8mm²) in detail, and were evaluated by judgment current value 1 mA/cm².

[0054] Moreover, gamma mode yield of TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown) also estimated. This produced the phosphorus dope polysilicon contest electrode (25nm of oxide-film thickness, electrode surface product 4mm²), passed stress current 0.01 mA/cm² continuously, and made the rate of an excellent article at the time of measuring 100 electrodes in a wafer side the rate of a gamma-mode excellent article by using as an excellent article what dielectric breakdown generates in two or more amount of charges 25 C/cm. And in evaluation of both TZDB and TDDB, the case where the rate of an excellent article was 90% or more was judged to be a defect-free layer.

[0055] Then, heat treatment which imitated device heat treatment to these 12 kinds of silicon single crystal wafers was performed. This heat treatment was nitrogen-gas-atmosphere mind about the silicon single crystal wafer, and after performing 800-degree C heat treatment for 4 hours, it was performed by performing 1000-degree C oxidation heat treatment for 16 hours.

[0056] And the internal minute defect density of these 12 kinds of silicon single crystal wafers was evaluated. measurement of this internal minute defect density -- OPP (Optical Precipitate Profiler) -- it carried out by law. This OPP method divides the laser beam which is a thing adapting a normal skiing type differential interference microscope, and came out of the light source first into two beams of the linearly polarized light from which about 90 degrees of phases which intersects perpendicularly differ with a polarizing prism, and it is made it to carry out incidence from a wafer mirror plane side. If one beam crosses a defect at this time, a phase shift will arise and phase contrast with another beam will arise. A defect is detected by detecting this phase contrast with a polarization analyzer after wafer side transparency.

[0057] In this way, the obtained measurement result was shown in Table 1. About evaluation of the defect-free layer depth, the evaluation by the number of COP was estimated that even the depth with few COP within a wafer side than 100 is a defect-free layer, and the rate of an excellent article evaluated the evaluation by oxide-film pressure-proofing here noting that even 90% or more of depth was a defect-free layer.

[0058]

[Table 1]

窒素濃度 (atoms/cm ³)	冷却速度 (°C/min)	酸素濃度 (ppma)	無欠陥層深さ (μm)		内部微小欠陥密度 (#/cm ³)
			COP数による評価	酸化膜耐圧特性による評価	
3×10 ¹⁴	2.3	10	12	12	1×10 ⁹
		14	6	6	8×10 ⁹
		16	2	3	9×10 ⁹
	3.5	10	12	12	2×10 ⁹
		14	12	7	9×10 ⁹
		16	12	5	1×10 ¹⁰
3×10 ¹³	2.3	14	2	3	1×10 ⁹
	3.5	12	9	6	3×10 ⁹
		16	6	3	9×10 ⁹
2×10 ¹²	3.5	12	7	3	7×10 ⁸
無し	2.3	14	0.3	0.5	2×10 ⁸
	3.5	10	0.1	0.5	5×10 ⁷

[0059] Compared with the wafer by which the wafer produced from the single crystal which the nitrogen concentration concerning this invention was controlled and was raised from Table 1 had only a conventional oxygen density and a conventional cooling rate controlled, it turns out that the defect-free layer depth and internal minute defect density are improving remarkably. Moreover, it plotted to drawing 1 by making into the defect-free layer depth what shows the low value among evaluation according the defect-free layer depth to the number of COP, and evaluation by oxide-film pressure-proofing. Drawing 1 shows that the controllable range of the defect-free layer depth and internal minute defect density has expanded the wafer concerning this invention of an example far compared with the conventional wafer of the example of a comparison.

[0060] In addition, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The above-mentioned operation gestalt is instantiation, and no matter it may be what thing which has the same configuration substantially with the technical thought indicated by the claim of this invention, and does the same operation effectiveness so, it is included by the technical range of this invention.

[0061] for example, MCZ which it faces raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method in this invention, and it is not asked whether the magnetic field is impressed to melt, and impresses the so-called magnetic field to the Czochralski method of this invention -- law is also included.

[0062] Moreover, also in gettering heat treatment or device manufacture heat treatment performed to the silicon single crystal wafer, the above-mentioned operation gestalt is instantiation to the last, and can be suitably changed with the specification of the device manufactured etc.

[0063]

[Effect of the Invention] By raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen, and controlling the nitrogen concentration in Czochralski crystal, an oxygen density, and the cooling rate in crystal growth by the Czochralski method, the defect-free layer depth after gettering heat treatment can be made into the range of 2-12 micrometers, and the internal minute defect density after gettering heat treatment or device manufacture heat treatment can be controlled by this invention in as large 1×10⁸ to 2×10¹⁰ pieces/cm the range as 3. Therefore, the silicon single crystal wafer of this invention has a large device production field, it becomes a thing with high gettering capacity, and the utility value on industry is very high.

[Translation done.]

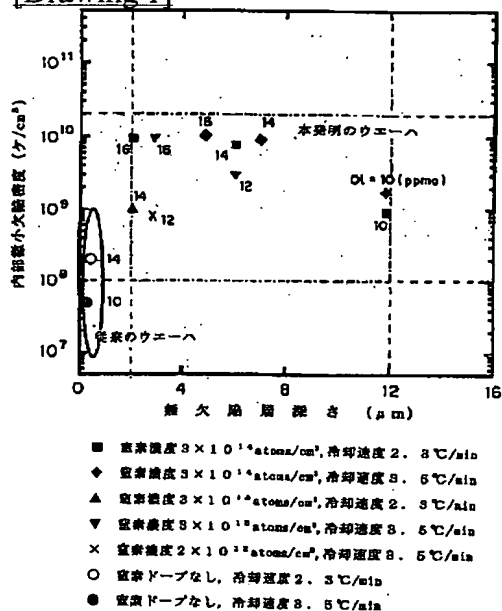
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

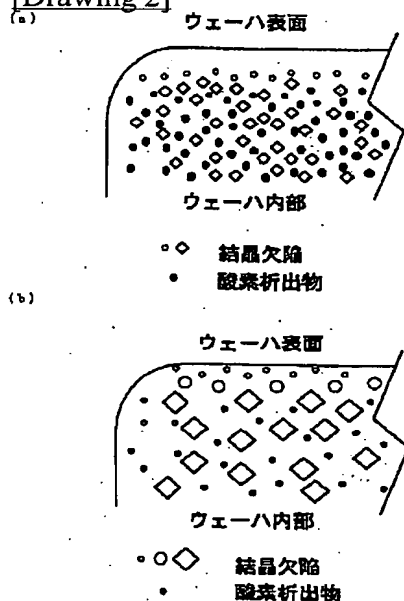
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

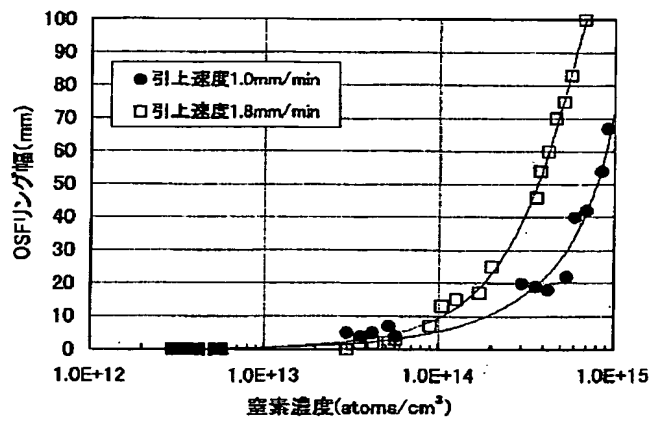
[Drawing 1]



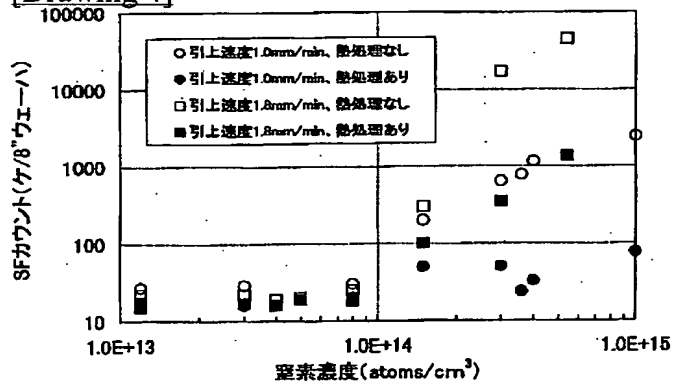
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]